

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA ISOMERIZACIÓN
FORMIMIDOILO/AMINOCARBINO EN LOS COMPLEJOS
[W₂Cp₂(μ-HCNR)(μ-PCy₂)(CO)₂]**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MARÍA ESTHER FERNÁNDEZ RAPOSO

2014

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2013-2014

Dña. **María Esther Fernández Raposo**, Graduada en Química, ha realizado la Memoria titulada **“ESTUDIO DE LA ISOMERIZACIÓN FORMIMIDOILO/AMINOCARBINO EN LOS COMPLEJOS $[W_2Cp_2(\mu-HCNR)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ ”** bajo la dirección del Prof. D. Miguel Ángel Ruiz Álvarez, Catedrático de Química Inorgánica, y del Dr. D. Daniel García Vivó, ambos del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los directores certifican que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo de Fin de Máster** del **Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al Curso 2013-2014.

Oviedo, Julio 2014

Fdo.: M^a Esther Fernández Raposo

Fdo.: Dr. Miguel Ángel Ruiz Álvarez

Fdo.: Dr. Daniel García Vivó

ÍNDICE

ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas	IV
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Origen y objetivos del trabajo	2
1.2. Reacciones de adición de isocianuros a complejos dinucleares insaturados con ligandos hidruro puente: formación de ligandos formimidoilo de 3 y 5 electrones	6
1.3. Isomerización de ligandos formimidoilo a aminocarbino	10
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	12
2.1. Isomerización térmica de los complejos 1a,b	13
2.2. Estudio cinético de la isomerización del compuesto 1a	15
2.3. Estudio cinético de la isomerización del compuesto 1b	17
2.4. Caracterización estructural de los nuevos complejos preparados	22
2.4.1. Caracterización estructural de los complejos aminocarbino 2a,b	22
2.4.2. Caracterización estructural de los compuestos 3a,b	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos	29
3.1.1. Espectroscopia de infrarrojo	29
3.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	29
3.1.3. Difracción de Rayos X	30
3.1.4. Análisis elemental	30
3.2. Condiciones generales de reacción	31
3.3. Métodos preparativos y datos espectroscópicos de los compuestos sintetizados	32
3.3.1. Isomerización térmica del compuesto 1a	32

3.3.2. Isomerización térmica del compuesto 1b	34
3.3.3. Estudio de la isomerización del compuesto 1b a distintas temperaturas	36
4. CONCLUSIONES	37
5. BIBLIOGRAFÍA	40

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

^t Bu	<i>tert</i> -Butilo	$C(CH_3)_3$
Ar	Arilo	
Cp	Ciclopentadienilo	C_5H_5
Cp*	Pentametil ciclopentadienilo	$C_5(CH_3)_5$
Cy	Ciclohexilo	C_6H_{11}
Et	Etilo	C_2H_5
IR	Infrarrojo	
L	Ligando	
M	Metal	
Me	Metilo	CH_3
Ph	Fenilo	C_6H_6
ⁱ Pr	<i>iso</i> -propilo	$CH(CH_3)_2$
Py	Piridina	C_5H_5N
R	Alquilo	
RMN	Resonancia magnética nuclear	
T	Temperatura	
t	Tiempo	
THF	Tetrahidrofurano	
<i>p</i> -tol	<i>para</i> -tolilo	$4-C_6H_4(CH_3)$
Xyl	Xililo	$2,6-C_6H_3(CH_3)_2$

En los espectros de infrarrojo

d	Débil
h	Hombro
m	Media
f	Fuerte
mf	Muy fuerte
v	Frecuencia

En los espectros de resonancia magnética nuclear

δ	Desplazamiento químico
d	Doblete
J	Constante de acoplamiento (Hz)
m	Multiplete
ppm	Partes por millón
s	Singulete

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ORIGEN Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

El presente trabajo se encuentra enmarcado dentro de la Química Organometálica de complejos carbonílicos dinucleares de metales de transición que poseen enlaces múltiples metal-metal estabilizados por ligandos puente de tipo fósforo (PR_2). La gran insaturación coordinativa y electrónica que presentan los centros metálicos en estos compuestos hace que estas especies sean muy reactivas frente a una gran variedad de moléculas orgánicas e inorgánicas, y bajo condiciones suaves de reacción.

Una familia particularmente interesante de compuestos son aquellos que combinan la presencia de enlaces múltiples M-M con ligandos hidruro puente entre los átomos metálicos. Así, estos compuestos pueden resultar intermedios sintéticos clave de cara a la preparación de nuevos complejos dinucleares con funcionalidades diversas, que no podrían prepararse mediante rutas sintéticas convencionales. Por otro lado, el estudio de las reacciones de estos compuestos frente a moléculas orgánicas e inorgánicas insaturadas puede servir como modelo (sencillo) para la comprensión de los procesos que suceden sobre superficies metálicas en reacciones heterogéneas tan relevantes a nivel académico e industrial como la hidrogenación catalítica. Por ello, a lo largo de las últimas décadas se han llevado a cabo numerosos estudios acerca de la síntesis y reactividad general de este tipo de compuestos. Así, como ejemplos más representativos podemos destacar los complejos (Figura 1): $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$,¹ $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_8]$,² y $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L}_2)]$ [$\text{L}_2 = (\text{EtO})_2\text{POP}(\text{OEt})_2$ o $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$],³ que presentan un centro $\text{M}_2(\mu\text{-H})_2$ insaturado en todos los casos, o los complejos de 30 electrones $[\text{M}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-H})_4]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$),⁴ $[\text{M}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\mu\text{-H})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$).⁵

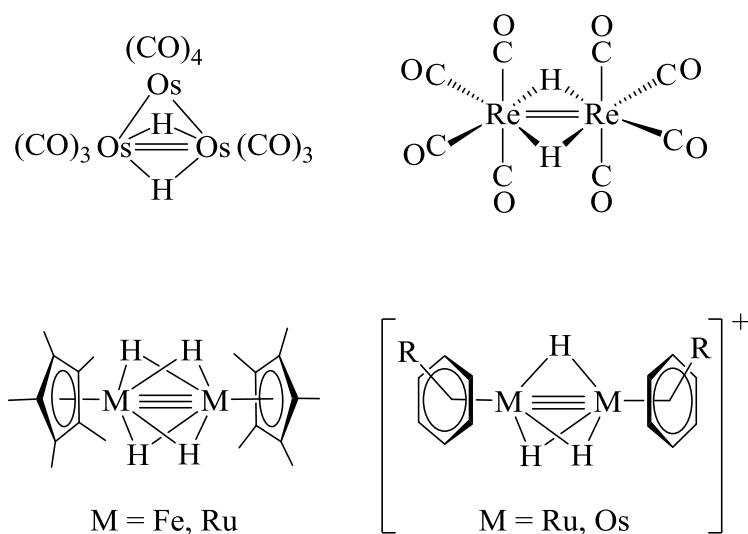


Figura 1: Ejemplos de complejos insaturados con ligandos hidruro puente.

Dentro de este área de trabajo, nuestro grupo de investigación ha desarrollado rutas sintéticas eficaces para la preparación de los complejos de 30 electrones $[M_2Cp_2(H)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ ($M = Mo, W$) (Figura 2),⁶ lo que nos ha permitido llevar a cabo un estudio sistemático de la reactividad de estas especies frente a un elevado número de sustratos, incluyendo bases sencillas, compuestos orgánicos insaturados (alquinos, isocianuros, aldehídos, etc.), moléculas con enlaces E-H ($E = Si, Sn, S, \text{etc.}$) o fragmentos metálicos insaturados.^{7,8}

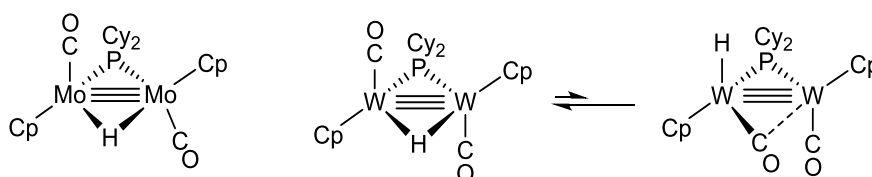
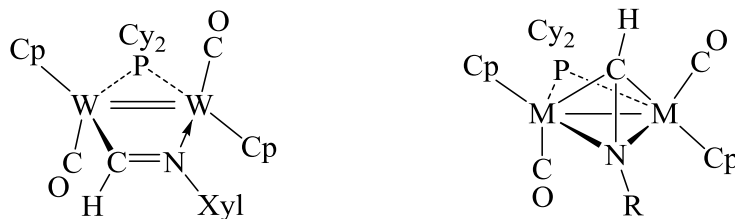


Figura 2: Complejos hidruro insaturados de molibdeno y wolframio preparados por nuestro grupo de investigación.

De particular relevancia para el presente trabajo son las reacciones de estos complejos frente a diversos isocianuros (CNR), que transcurren de modo rápido y selectivo, aunque el producto final de reacción depende críticamente del grupo R, del centro metálico y de la estequiometría empleada (ver Sección 1.2). Así, en la mayoría de casos estas reacciones conducen a la formación de los complejos saturados $[M_2Cp_2(\mu-\eta^2:\eta^2-HCNR)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ (Figura 3), que presentan un ligando formimidoilo puente actuando formalmente como un dador de 5-electrones al centro dimetálico.^{7d,8b} Por contra, el complejo de wolframio reacciona con un equivalente del isocianuro aromático CNXyl (Xyl = 2,6-C₆H₃Me₂) para generar el complejo de 32 electrones $[W_2Cp_2(\mu-\kappa_C:\kappa_N-HCNXyl)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$, en el que el ligando formimidoilo adopta una coordinación asimétrica actuando como un dador de 3-electrones (Figura 3).^{8b} Sin embargo, se observó que a temperatura ambiente este producto evoluciona lentamente transformándose en el complejo aminocarbino $[W_2Cp_2\{\mu-CN(H)Xyl\}(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ como consecuencia de una migración de hidrógeno del carbono al átomo de nitrógeno.^{8b} Dicho proceso se puede acelerar mediante activación térmica, de modo que la isomerización formimidoilo-aminocarbino tiene lugar en cuatro horas a 90° C. Como veremos en las siguientes secciones, el reagrupamiento de un ligando formimidoilo puente a aminocarbino puente cuenta con escasos precedentes en la literatura científica, y su naturaleza (intra o intermolecular) es dudosa, por lo que parecía razonable estudiar en mayor profundidad dichos procesos.



M = Mo, R = ^tBu, 4-C₆H₄Me

M = W, R = ^tBu, 4-C₆H₄OMe

Figura 3. Productos obtenidos en la reacción de los compuestos $[M_2Cp_2(H)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ con isocianuros.

A la vista de estos precedentes, para el presente trabajo se han planteado los siguientes objetivos:

- 1) Analizar la viabilidad del proceso de isomerización formimidoilo-aminocarbino para los complejos con coordinación simétrica (5 electrones) del grupo formimidoilo.
- 2) Realizar un estudio cinético para los complejos con velocidades de isomerización más favorables.

Una vez establecidos los objetivos de esta investigación y el contexto general en el que se engloba, parece razonable hacer una breve introducción sobre los posibles productos obtenidos en las reacciones de adición de isocianuros a complejos dinucleares insaturados con ligandos hidruro puente. En el segundo capítulo se procederá a discutir los resultados obtenidos en la investigación realizada, analizando con detalle tanto las transformaciones químicas observadas como la estructura de los nuevos compuestos preparados. En el tercer capítulo se describen los métodos experimentales empleados, así como los datos espectroscópicos de los nuevos compuestos preparados que

garantizan su identificación estructural. En el cuarto capítulo se recogen las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo, y finalmente, en el último capítulo se enumeran las citas bibliográficas empleadas.

1.2 REACCIONES DE ADICIÓN DE ISOCIANUROS A COMPLEJOS DINUCLEARES INSATURADOS CON LIGANDOS HIDRURO PUENTE: FORMACIÓN DE LIGANDOS FORMIMIDOILO DE 3 Y 5 ELECTRONES

Los complejos hidruro insaturados presentan centros metálicos con deficiencia coordinativa y electrónica, lo que provoca que dichas especies se comporten predominantemente como ácidos de Lewis. Por ello, se espera que moléculas dadoras de electrones puedan añadirse fácilmente a estos hidruros insaturados para generar inicialmente complejos con ligandos isocianuro coordinados, que posteriormente pueden evolucionar a través de procesos de inserción, por lo general dando lugar a ligandos puente formimidoilo que actúan como dadores de 3 electrones (A en Figura 4). De hecho, este tipo de productos son los que se obtienen en el caso de las reacciones de los complejos $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$,⁹ $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L}_2)]$ [$\text{L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm), $(\text{EtO})_2\text{POP}(\text{OEt})_2$ (tedip)],¹⁰ $[\text{Mn}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-L}_2)]$ [$\text{L}_2 = \text{dppm}$, tedip]¹¹ y $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-SMe})_2]$ ¹² con diferentes isocianuros.

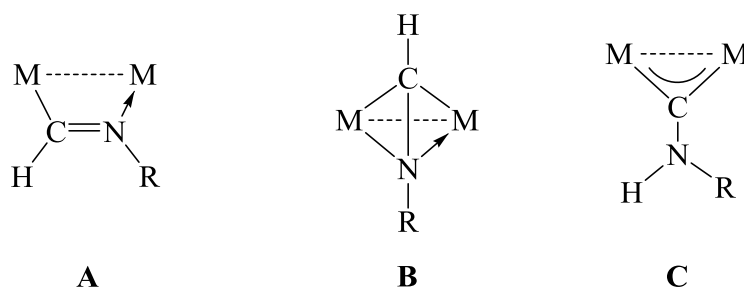
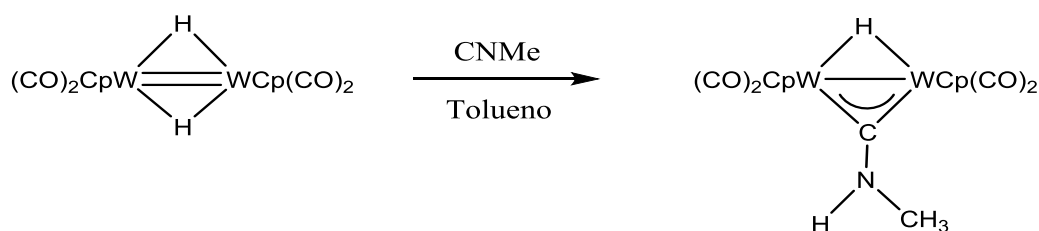


Figura 4. *Diferentes modos de coordinación de ligandos formimidoilo en complejos dinucleares: (A) dador de 3 electrones, (B) dador de 5 electrones; y coordinación puente del ligando aminocarbino (C).*

Sin embargo, sustratos insaturados tales como los hidruros de 30 electrones $[M_2Cp_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ reaccionaron con diferentes isocianuros CNR ($R = tBu, 4-C_6H_4Me$) forzando la coordinación dadora de 5 electrones del correspondiente ligando formimidoilo, con lo que se logra alcanzar la saturación electrónica y coordinativa completa del centro dimetálico (**B** en Figura 4).^{7d,8b} Como ya comentamos anteriormente, la excepción a este comportamiento general es la reacción del complejo de wolframio con CNXyl, en la que el único producto de reacción obtenido presenta una coordinación de tipo **A**, presumiblemente como consecuencia de los impedimentos estéricos que se generarían para este voluminoso grupo Xyl en una disposición de tipo **B**.^{8b}

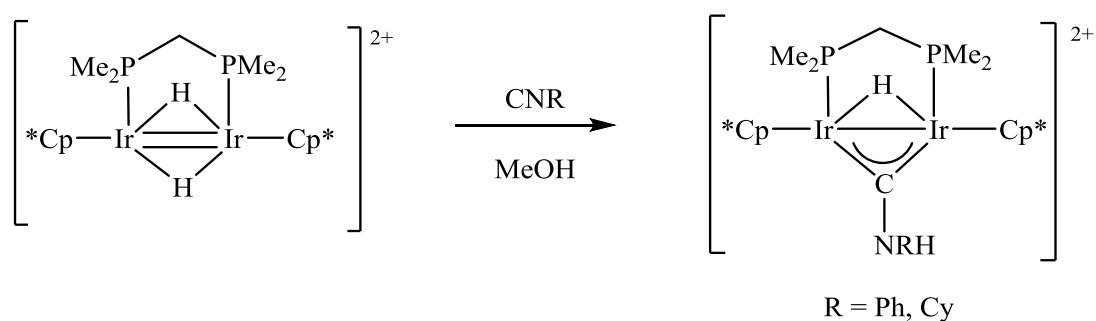
Por último, todavía se puede formar otro tipo de producto en estas reacciones. Así, Adams y Golembesky encontraron que cuando las reacciones de los hidruros de osmio, antes mencionados, con isocianuros se llevaban a cabo empleando disolventes fuertemente dadores, o en presencia de pequeñas cantidades de base, los productos finales eran complejos con ligandos aminocarbino puente (**C** en Figura 4). Además, estos autores comprobaron que no existía interconversión entre los isómeros de tipo **A** y **C** en sus complejos trimetálicos de osmio,⁹ por lo que atribuyeron la formación de los

productos de tipo aminocarbino a procesos de desprotonación / protonación. En contraste con estos resultados, posteriormente se encontró que el hidruro de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4]$ reacciona con CNMe (Esquema 1), en disolventes no polares tales como tolueno y por debajo de temperatura ambiente, para generar directamente el correspondiente derivado aminocarbino,¹³ situación que más bien apunta hacia una formación de tipo intramolecular del ligando aminocarbino.



Esquema 1

Resultados más recientes demostraron que el hidruro de diiridio $[\text{Ir}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)]^{2+}$ reacciona en metanol con diferentes isocianuros para dar también el correspondiente derivado aminocarbino, mientras que para el CN^tBu el único compuesto obtenido fue el correspondiente producto de adición $[\text{Ir}_2\text{Cp}^*_2(\mu\text{-H})(\text{H})(\mu\text{-Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)(\text{CN}^t\text{Bu})]^{2+}$. Aunque los autores propusieron que dichas observaciones eran derivadas de los diferentes requerimientos estéricos de los ligandos isocianuros empleados,¹⁴ la participación de una secuencia de desprotonación / protonación en la formación del grupo aminocarbino no puede ser excluida teniendo en cuenta las condiciones de reacción empleadas para estos sistemas (Esquema 2).



Esquema 2

En todas las reacciones anteriores, solamente se produce la adición de una molécula de isocianuro al centro dimetálico, de tal modo que la adición de una segunda molécula de isocianuro solo se ha observado para un número muy limitado de sistemas. Tal es el caso de la reacción del hidruro de molibdeno $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ con exceso de $\text{CN}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})$, que conduce a la formación de pequeñas cantidades del producto de doble adición $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2(\text{CNR})_2]$, acompañando al correspondiente complejo formimidoilo de tipo **B**.^{7d} Más recientemente, nuestro grupo de investigación ha demostrado que el hidruro insaturado de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ también es capaz de adicionar dos moléculas de isocianuros aromáticos, pero en este caso los productos obtenidos no son simples productos de adición, sino que para el derivado con grupo Xyl se genera un complejo aminocarbino $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN}(\text{H})\text{Xyl}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{CNXyl})]$ análogo al obtenido en las reacciones con cantidades estequiométricas de ligando, pero con un grupo carbonilo sustituido por un isocianuro, mientras que para el isocianuro $\text{CN}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})$ se obtiene un complejo con un ligando aminocarbino-iminoacilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2_{\text{C},\text{N}}\text{:}\eta^2_{\text{C},\text{C}}\text{-HCN}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{C}\{\text{N}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ generado por el acoplamiento C-N de los dos grupos isocianuro (Figura 5).^{8b}

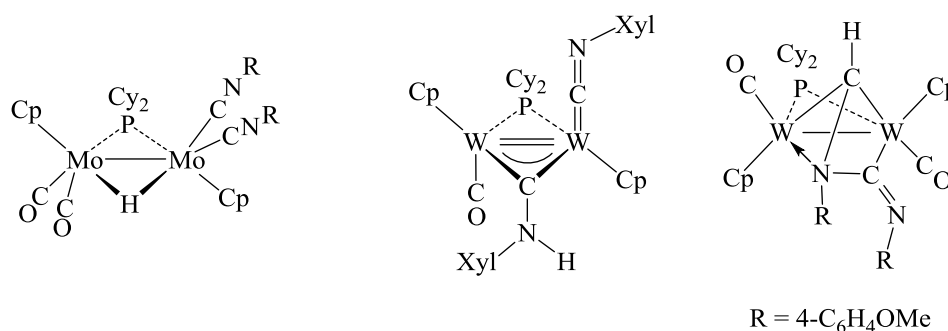
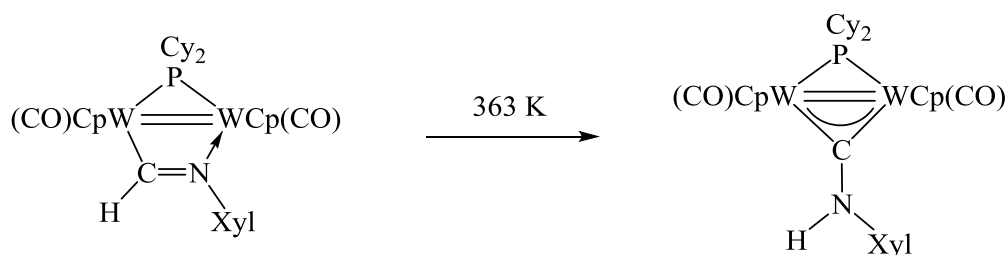


Figura 5. Productos de doble adición derivados de los hidruros $[M_2Cp_2(H)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ ($M = Mo, W$).

1.3 ISOMERIZACIÓN DE LIGANDOS FORMIMIDOILO A AMINOCARBINO

Como hemos visto en la sección anterior, algunas reacciones de adición de isocianuros a complejos dinucleares con ligandos hidruro puente conducen directamente a la formación del correspondiente complejo aminocarbino, sin que se haya observado la formación de intermedios de tipo formimidoilo. Sin embargo, en la mayoría de estas reacciones se supone que el grupo aminocarbino se forma a través de una secuencia de reacciones de desprotonación / protonación a partir de un ligando formimidoilo inicial. De hecho, el único precedente bibliográfico en el que se ha sugerido que la transformación formimidoilo – aminocarbino ocurre de un modo intramolecular ha sido descrita recientemente por nuestro grupo de investigación. Así, se comprobó que el complejo $[W_2Cp_2(\mu-\kappa_C:\kappa_N-HCNXyl)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ isomeriza en condiciones suaves de tratamiento térmico (tolueno a 90 °C) para generar el correspondiente complejo aminocarbino (Esquema 3).^{8b}

**Esquema 3**

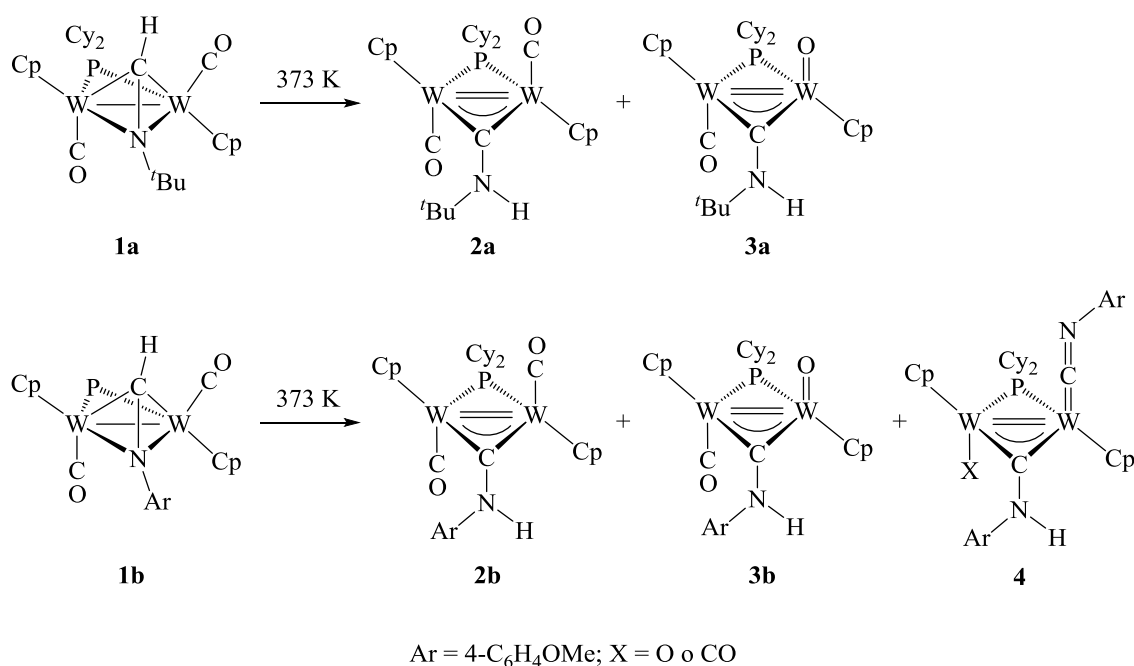
Dada la escasez de precedentes de complejos formimidoilo en los que se haya podido establecer este tipo de procesos de isomerización para generar grupos aminocarbino, parece razonable extender los estudios iniciales aludidos con el fin de comprobar si es posible inducir térmicamente este tipo de isomerizaciones en los complejos formimidoilo simétricos $[W_2Cp_2(\mu-\eta^2:\eta^2-HCNR)(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ [$R = tBu$ (**1a**) y 4- C_6H_4OMe (**1b**)], los cuales no isomerizan espontáneamente a temperatura ambiente.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1 ISOMERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS COMPLEJOS **1a,b**

Como hemos comentado en la Introducción, el complejo formimidoilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\kappa_{\text{C}}:\kappa_{\text{N}}\text{-HCNXyl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ isomeriza espontáneamente a temperatura ambiente al correspondiente complejo aminocarbino $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN(H)Xyl}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, aunque a dicha temperatura la reacción transcurre muy lentamente (aproximadamente 2 días). Sin embargo, cuando dicha reacción se lleva a cabo a 90 °C la isomerización transcurre significativamente más rápido, de modo que se obtienen conversiones completas en aproximadamente 4 horas. Por contra, los compuestos con puentes formimidoilo simétrico $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-HCN}^t\text{Bu})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**1a**) y $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-HCN(p-C}_6\text{H}_4\text{OMe)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**1b**) no isomerizan espontáneamente a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando dichos compuestos se someten a tratamiento térmico moderado (tolueno, 100 °C) se observa su progresiva transformación en los correspondientes compuestos aminocarbino $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN(H)R}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ [R = ^tBu (**2a**) y 4-C₆H₄OMe (**2b**)] (Esquema 4). A diferencia del compuesto análogo con grupo xileno, los complejos aminocarbino **2a,b** son especies muy sensibles a la oxidación, de modo que en estas reacciones de isomerización térmica también se observó la formación de los correspondientes oxo derivados $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN(H)R}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{O})(\text{CO})]$ [R = ^tBu (**3a**) y 4-C₆H₄OMe (**3b**)], en cantidades variables y dependientes de las condiciones particulares de reacción. Finalmente, debemos señalar que cuando la reacción de isomerización del complejo **1b** se llevó a cabo en una escala preparativa se observó también la formación de un tercer producto de reacción en pequeñas cantidades, el cual no ha podido ser caracterizado completamente. Tentativamente, los datos espectroscópicos obtenidos para este compuesto sugieren la retención de un ligando puente aminocarbino y la incorporación un ligando isocianuro

adicional en disposición terminal, y por tanto una fórmula $[W_2Cp_2\{\mu-CN(H)(4-C_6H_4OMe)\}(\mu-PCy_2)(X)\{CN(4-C_6H_4OMe)\}]$ (**4**) ($X = CO$ u O) en la que la naturaleza del segundo ligando terminal no ha podido ser determinada con certeza, aunque de acuerdo a los datos espectroscópicos se puede suponer como hipótesis más probable la formación de un oxo compuesto (Esquema 4).



Esquema 4: Isomerización térmica de los complejos formimidoilo **1a,b**.

Para concluir, debemos señalar que las velocidades de isomerización a 100 °C para los complejos **1a** y **1b** son significativamente diferentes, de modo que para el complejo **1a** la conversión total requiere de un tratamiento térmico de aproximadamente 60 horas, mientras que para el complejo **1b** se obtienen conversiones completas tras aproximadamente 5 horas de reacción. De este modo, para realizar el estudio cinético completo (evaluación de parámetros de activación) de la isomerización decidimos emplear únicamente el complejo **1b**, por ser éste el que resulta más apropiado desde un punto de vista experimental.

2.2 ESTUDIO CINÉTICO DE LA ISOMERIZACIÓN DEL COMPUESTO **1a**

Como hemos detallado en la sección anterior, la isomerización del complejo **1a** ocurre lentamente a 100 °C; por ello, su estudio cinético se ha limitado a un seguimiento a esta temperatura únicamente. De este modo, medimos la evolución de la concentración del aminocarbino **2a** a diferentes intervalos de tiempo mediante resonancia magnética nuclear de protón, para lo cual hemos usado ferroceno como estándar interno, añadido en una concentración conocida a la disolución. Debemos señalar también que dicho experimento se realizó directamente en un tubo de RMN provisto de cierre Young empleando tolueno- d_8 como disolvente, condiciones en las que la formación del correspondiente oxo derivado **3a** es mínima. En la Tabla 1 se muestran los datos obtenidos para este seguimiento.

Tabla 1: Estudio cinético de la isomerización del compuesto **1a** a 100 °C ($[1a]_0 = 0.054$ M; $[FeCp_2] = 0.06$ M).

t (h)	t (s)	$[2a]_t$ M x 10^3	$[1a]_t$ M x 10^2	$\ln [1a]_t$
0.5	1800	4.21	5.00	-2.996
1.5	5400	7.24	4.70	-3.058
3.5	12600	11.60	4.26	-3.156
5.5	19800	18.00	3.62	-3.319
8.5	30600	19.60	3.46	-3.364
11.5	41400	21.80	3.24	-3.430
15	54000	25.00	2.92	-3.534
21	75600	32.20	2.20	-3.817
33	118800	36.40	1.78	-4.029

Los datos recogidos en la Tabla 1 se ajustan razonablemente a lo esperado para una reacción de primer orden en **1a**. Así, de acuerdo con la ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden (Ecuación 1), la representación del $\ln[1a]$ frente al tiempo proporciona una línea recta cuya pendiente se corresponde con la constante de velocidad (k_{1a}) para el proceso de isomerización (Figura 6).

$$\ln[1a]_t = \ln[1a]_0 - k \cdot t \quad (\text{Ecuación 1})$$

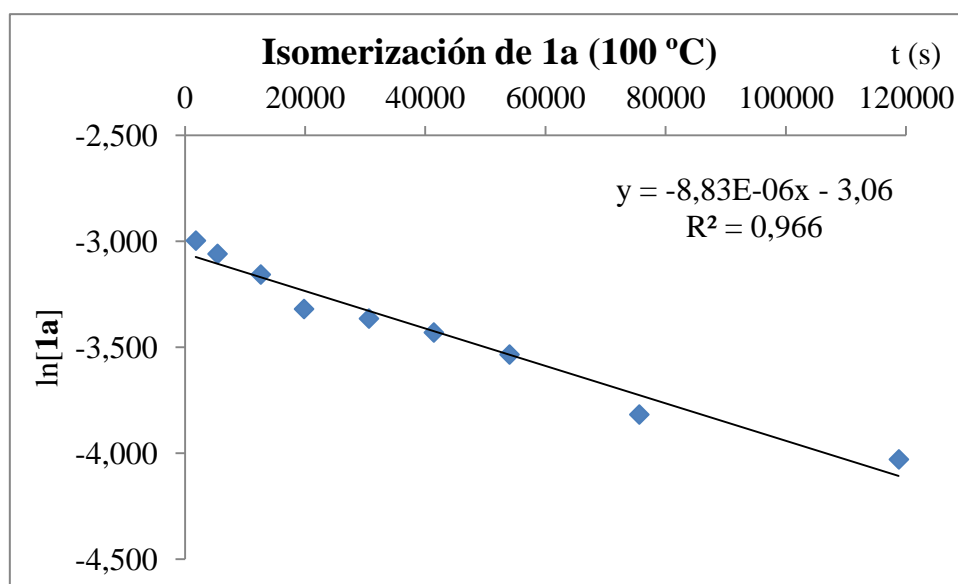


Figura 6: Representación del $\ln[1a]$ vs. $t(s)$.

$$k_{1a} = 8.83 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

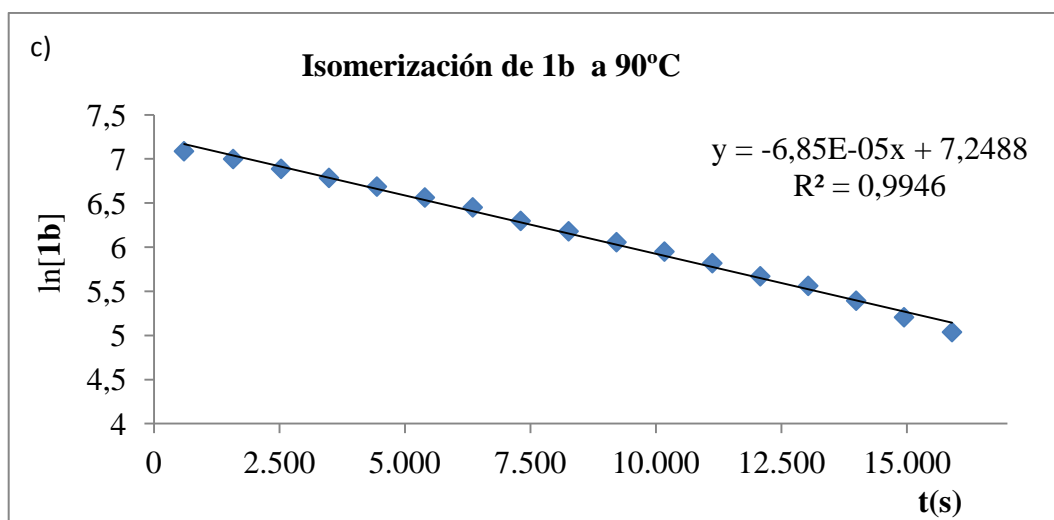
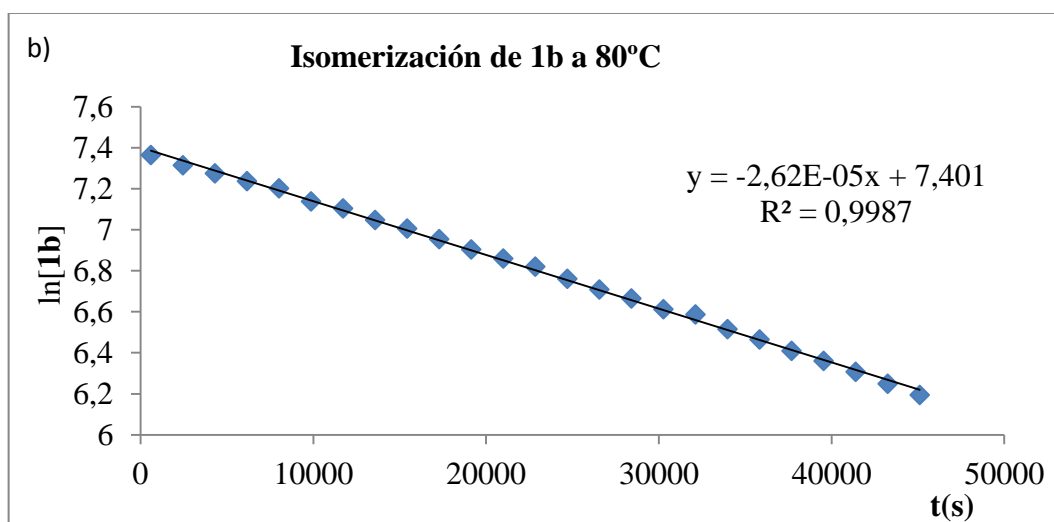
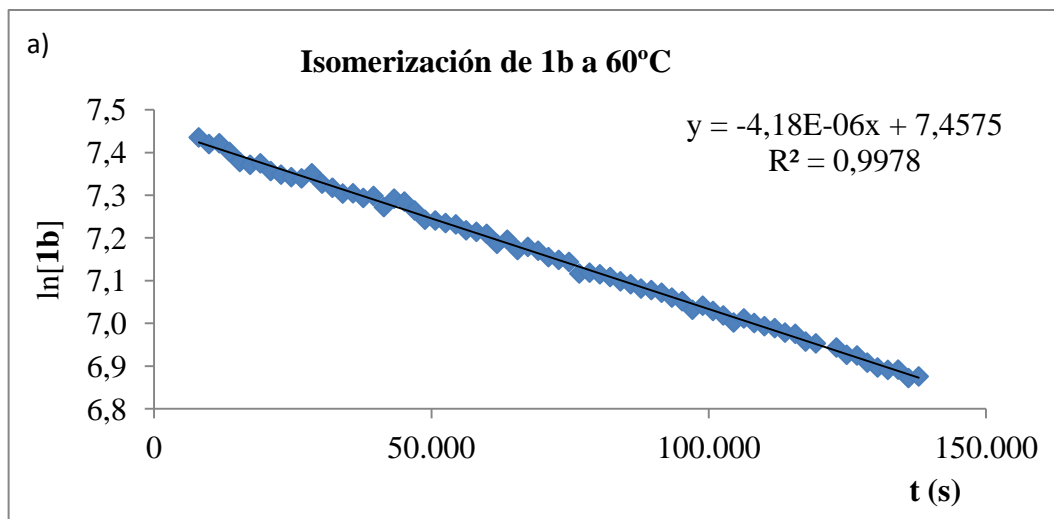
La aplicación de la ecuación de Eyring (Ecuación 2), asumiendo un valor igual a la unidad para el coeficiente de transmisión, $\kappa = 1$, lo que implica asumir que una vez se alcanza el correspondiente estado de transición en la etapa limitante éste siempre evoluciona hacia los productos y no revierte hacia los reactivos,¹⁵ permite obtener un valor aproximado para la correspondiente energía libre de activación del proceso de isomerización a 373 K:

$$k_r = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\Delta G^\ddagger = 30.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2.3 ESTUDIO CINÉTICO DE LA ISOMERIZACIÓN DEL COMPUESTO **1b**

La velocidad de isomerización del complejo **1b** es mucho más favorable desde un punto de vista experimental, lo que nos ha permitido llevar a cabo un estudio cinético más detallado llevando a cabo la isomerización a distintas temperaturas (60, 80, 90 y 100 °C). Las isomerizaciones se han seguido mediante resonancia magnética nuclear de protón, de modo que las disoluciones del complejo **1b** se trasvasaron a un tubo de RMN con cierre Young y fueron calentadas a la temperatura deseada dentro del propio espectrómetro ($[\mathbf{1b}]_0 = 0.02 \text{ M}$). Los espectros registrados a intervalos de tiempo fijos fueron procesados con el programa Mnova siguiendo la evolución de la integral del pico que corresponde a la señal del CH del grupo formimidoilo en **1b** ($\delta_{\text{H}} = 3.03 \text{ ppm}$). Estos datos permiten obtener la evolución temporal de la concentración del complejo **1b**. Como se puede observar en la Figura 7, de nuevo los datos obtenidos muestran un buen ajuste para una cinética de primer orden en **1b**.



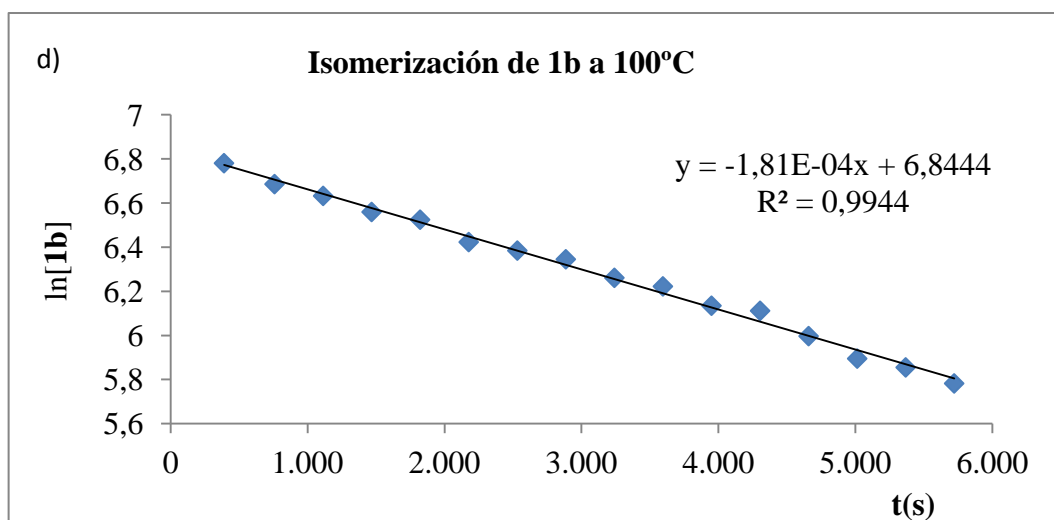


Figura 7: Representación del $\ln[1b]$ vs. tiempo de reacción a: a) 60 °C, b) 80 °C, c) 90 °C y d) 100°C.

Aplicando la ecuación integrada de velocidad de primer orden (Ecuación 1), podemos calcular las correspondientes constantes de velocidad ($k_{1b,T}$) para cada temperatura (Tabla 2).

Tabla 2: Constantes de velocidad (k) calculadas a diferentes temperaturas.

T (°C)	k (s ⁻¹)
60	$4.19 \cdot 10^{-6}$
80	$2.62 \cdot 10^{-5}$
90	$6.85 \cdot 10^{-5}$
100	$1.82 \cdot 10^{-4}$

Para calcular la correspondiente energía de activación (E_a) hemos empleado la ecuación de Arrhenius en forma lineal (Ecuación 3), de modo que una representación del inverso de la temperatura frente al logaritmo neperiano de la constante de velocidad

(Figura 8) permite obtener la energía de activación del proceso y el factor pre-exponencial (A).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Ecuación 3})$$

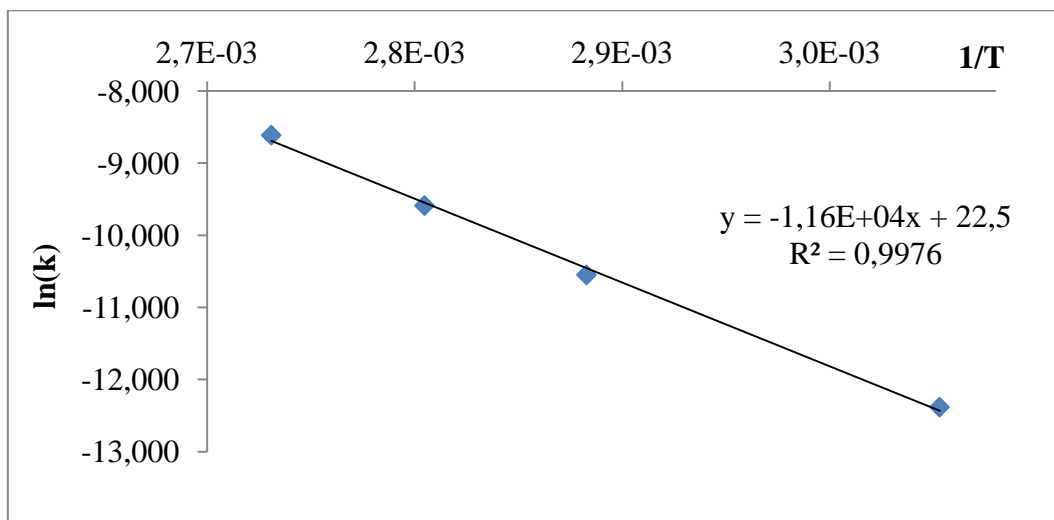


Figura 8: Representación de Arrhenius del $\ln(k_{1b,T})$ frente al inverso de la temperatura.

$$E_a = 23.1 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = 5.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Empleando la ecuación de Eyring (Ecuación 4 y Figura 9) se pueden obtener los valores de entalpía y entropía de activación (ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , respectivamente).

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (\text{Ecuación 4})$$

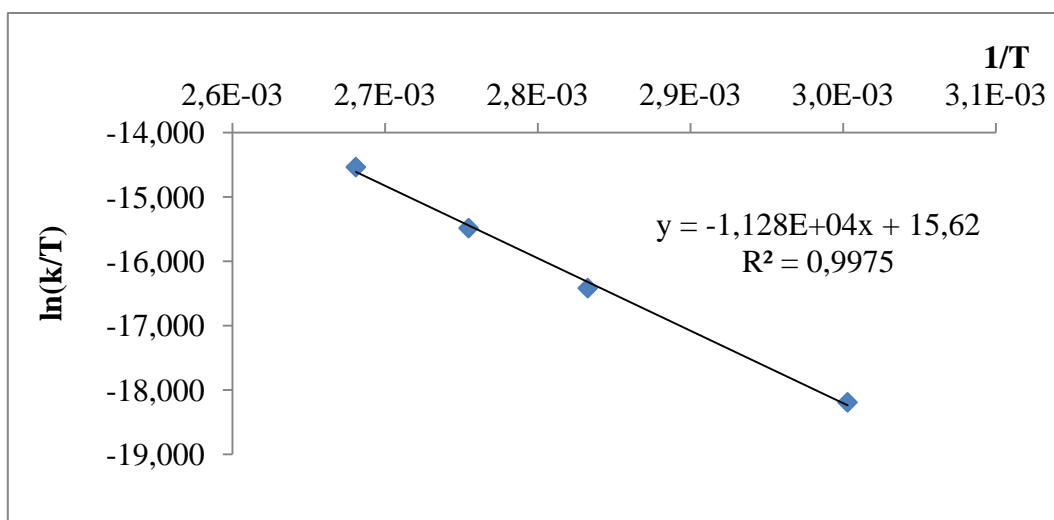


Figura 9: Representación de Eyring del $\ln(k/T)$ vs. $1/T$ (K⁻¹).

$$\Delta H^\ddagger = 22.4 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -16 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger(298 \text{ K}) = 27.2 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como comentamos en la Introducción, la isomerización formimidoilo \rightarrow aminocarbino no cuenta con precedentes en la bibliografía, por lo que no existe una comparativa obvia para nuestros datos cinéticos. Sin embargo, los valores relativamente altos obtenidos para las energías libres de activación ($\Delta G^\ddagger = 27\text{-}30 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) están de acuerdo con la observación experimental de que dichas reacciones no ocurren espontáneamente a temperatura ambiente. Así, estos valores resultan superiores a los determinados experimentalmente para la isomerización de un ligando $\text{PhC}\equiv\text{CCOR}$ a un grupo vinilideno en los complejos trispirazolilborato $[\text{TpRu}(\kappa^1\text{O-PhC}_2\text{COR})(\kappa^2_{P,N}\text{-}^i\text{PrPXPY})]$ ($\text{X} = \text{NH}, \text{CH}_2, \text{S}$) ($\Delta G^\ddagger = 23\text{-}25 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), que de acuerdo con los autores son procesos que ocurren lentamente a temperatura ambiente.¹⁶ Es interesante resaltar también que, al igual que para la isomerización del complejo **1b**, la reorganización en dichos complejos de rutenio presenta una entropía de activación pequeña y negativa

(*aprox.* $-14 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), lo que puede atribuirse a un descenso en los grados de libertad traslacionales, rotacionales o vibracionales en el camino hacia el estado de transición, lo que puede sugerir la participación de un mecanismo concertado de migración sigmatrópica del protón en la etapa limitante de la reacción.

2.4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NUEVOS COMPLEJOS PREPARADOS

Tabla 3: Datos de IR^a y RMN^b más relevantes de los complejos 2a,b y 3a,b.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{P}} / \text{ppm} [\text{J}_{\text{PW}}]$	$\delta_{\text{C}} (\mu\text{-CN}) / \text{ppm}$
2a	1838 (mf)	40.8 [314, 287]	322.4
2b	1860 (d, h), 1844 (mf), 1840 (mf)	46.3 [304, 295]	334.2
3a	1837 (mf)	103.8 [354, 344] ^c	289.5 ^c
3b	1838 (mf)	109.0 [346]	

^a Espectros registrados en CH_2Cl_2 . ^b Espectros registrados en C_6D_6 . ^c Espectros registrados en CD_2Cl_2 .

2.4.1 Caracterización estructural de los complejos aminocarbino 2a,b.

Los datos espectroscópicos de los compuestos **2a,b** son muy similares a los descritos para el complejo análogo con puente xilil aminocarbino que fue preparado en nuestro laboratorio con anterioridad, lo que nos lleva a proponer una estructura similar para todos estos complejos (Figura 10). Así, el espectro IR de estos compuestos presenta dos bandas en la zona de tensión C-O con el patrón típico de compuestos *trans*-dicarbonílicos dinucleares, en los que el ángulo definido por los dos ligandos carbonilo es próximo a 180° .¹⁷ Como cabría esperar, las frecuencias de estas bandas son muy similares a las del complejo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CNH}\{2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Me})_2\})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (1870,

1841 cm^{-1}).^{8b} Además, el complejo **2b** presenta un desdoblamiento de la banda principal, lo cual es presumiblemente debido a la presencia de interacciones de hidrógeno que involucran al grupo aminocarbino.^{8b}

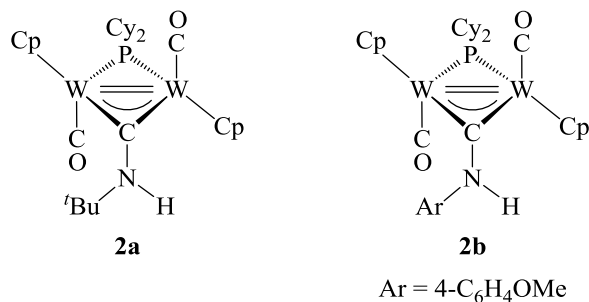


Figura 10: Estructura propuesta para los complejos **2a,b**.

Por otro lado, los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN presentan un singlete fino sobre 40 ppm, desplazamiento coherente con la propuesta de un enlace intermetálico de orden dos para estos complejos de 32-electrones. Por su parte, el subespectro debido al isotópomo ^{183}W muestra dos dobletes [$J_{\text{PW}} = 314, 287$ Hz (**2a**) y $J_{\text{PW}} = 304, 295$ Hz (**2b**)], lo que demuestra la inequivalencia química de los dos átomos metálicos, hecho que sugiere que el giro alrededor del enlace C-N está restringido, lo que puede explicarse fácilmente teniendo en cuenta que el ligando aminocarbino puede describirse como un híbrido de resonancia entre las dos formas canónicas que se muestran en la Figura 11.

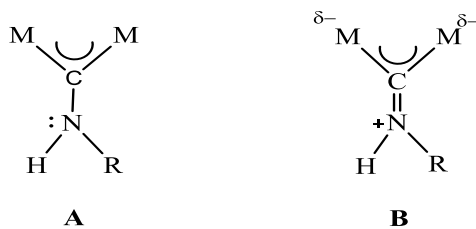


Figura 11: Posibles formas resonantes del ligando aminocarbino.

Dicha inequivalencia de los átomos metálicos también queda de manifiesto en los espectros de ^1H RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, ya que en ambos casos se observan dos señales para los ligandos Cp. La existencia de grupos N-H en estos compuestos se confirma en el espectro de ^1H RMN por la aparición de una señal fuertemente desapantallada [9.21 (**2a**) y 10.11 ppm (**2b**)], del orden de las encontradas en el “cluster” de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-Cl})(\mu\text{-CNHCH}_2\text{Ph})]$ (9.20 ppm)¹⁸ o en los complejos de wolframio $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2\{\mu\text{-CN(H)(}p\text{-tol)}\}\{\text{CN}(p\text{-tol)}\}(\text{CO})]\text{BF}_4$ (9.37 ppm)¹⁹ y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CNH}\{2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Me})_2\})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (9.92 ppm).^{8b} Por último, la presencia del ligando aminocarbino puente viene avalada por la característica señal a campos bajos en los correspondientes espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN [322.4 (**2a**) y 334.2 ppm (**2b**)], siendo ambos valores análogos a los encontrados para otros complejos aminocarbino como $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\text{CO})_4(\mu\text{-CNHMe})]$ (317.4 ppm),¹³ $[\text{W}_2(\mu\text{-CNH}_2)\text{Cp}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (319.9 ppm)²⁰ o $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CNH}\{2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Me})_2\})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (333.6 ppm).^{8b}

2.4.2 Caracterización estructural de los compuestos **3a,b**.

La estructura del compuesto **3a** en estado sólido pudo ser determinada mediante difracción de rayos-X en monocristal. A pesar de que en la unidad asimétrica hay dos moléculas independientes, los parámetros geométricos de ambas son muy similares, por lo que discutiremos únicamente los de una de ellas. La molécula de **3a** (Figura 12 y Tabla 4) está formada por dos fragmentos WCp unidos por dos ligandos puente: un diciclohexilfosfuro y un aminocarbino. La esfera de coordinación de los metales se completa bien con un ligando carbonilo o bien con un ligando oxo, ambos en coordinación terminal y en disposición relativa *transoide*. La distancia intermetálica,

2.7988(3) Å, es ligeramente superior a la determinada para el complejo de 32-electrones $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CNHXyl})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})(\text{CNXyl})]$ [2.677(2) Å],^{8b} pero coherente con una formulación de enlace doble M-M, lo que implica que el ligando oxo en **3a** tendría un aporte próximo a dos electrones al centro dimetálico. Sin embargo, la distancia W(1)-O(1) es relativamente corta 1.736(3) Å, siendo comparable a la medida en los complejos $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\text{CH}_2(p\text{-tol})\}(\text{O})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ [1.723(7) Å]^{8a} y $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{O})(\mu\text{-PMe}_2)_2(\text{CO})]$ [1.720 Å],²¹ en los que el grupo oxo actúa más bien como un ligando dador de aproximadamente cuatro electrones, lo cual se traduce en un aumento significativo de la distancia M-M en dichos complejos que pasa a aproximarse a la de enlaces sencillos. Por lo que respecta a las distancias del ligando aminocarbino en **3a**, estas son similares a las encontradas en el compuesto $[\text{Ir}_2\text{Cp}^*_2\{\mu\text{-CN(H)Ph}\}(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-H})][\text{OTf}]$.¹⁴ En concreto, la distancia C(1)-N(1) de 1.331(6) Å, es indicativa de cierto carácter de doble enlace, lo que sugiere cierta contribución de la forma imino (Figura 11), como también se ha observado en otros ligandos aminocarbino, como el “cluster” $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CNHCH}_2\text{Ph})\{\mu\text{-}\kappa^1\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N(O)}\}]$.²² Finalmente, en la red cristalina las dos moléculas independientes del complejo se organizan por pares unidos mediante enlaces de hidrógeno, de manera que el grupo NH de una molécula se enlaza al ligando oxo de la otra y viceversa (O···H 2.15 Å).

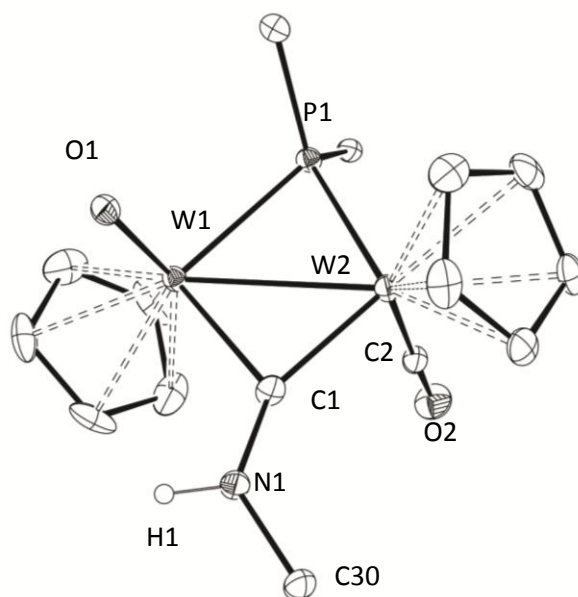


Figura 12: Diagrama ORTEP del compuesto **3a**. Los grupos Cy y ^tBu (excepto sus átomos C^l) y los átomos de H (excepto el H del ligando aminocarbino) han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 3: Selección de distancias y ángulos de enlace del compuesto **3a**.

	Distancias (Å)		Ángulos (°)
W(1) - W(2)	2.7988(3)	W(1) - C(1) - W(2)	49.37(14)
C(1) - N(1)	1.331(6)	W(1) - P(1) - W(2)	55.24(3)
W(1) - C(1)	1.954(5)	W(2) - C(2) - O(2)	177.3(4)
W(2) - C(1)	1.991(5)	C(1) - N(1) - C(30)	111.1(5)
W(1) - P(1)	2.3472(12)	O(1) - W(1) - W(2)	107.26(11)
W(2) - P(1)	2.4192(12)	C(2) - W(1) - W(2)	91.26(15)
C(30) - N(1)	1.484(6)		
W(1) - O(1)	1.736(3)		
O(2) ... H(1)	2.15		

Los datos espectroscópicos de los compuestos **3a,b** en disolución están de acuerdo con la estructura en estado sólido que acabamos de discutir. Así, el espectro de IR en CH₂Cl₂ muestra una única banda en la zona de tensión C-O [1837 (**3a**) y 1838 (**3b**) cm⁻¹] de acuerdo con la presencia de un solo ligando carbonilo en estas moléculas. La presencia del ligando oxo también viene avalada por la aparición en el espectro IR (suspensión en Nujol) de una absorción, 895 cm⁻¹ (**3a**), correspondiente a la tensión W=O.

En los espectros de ³¹P{¹H} RMN se observa una señal para el ligando fosforo [103.8 (**3a**) y 109.0 ppm (**3b**)]. En el caso del complejo **3a** dicha señal presenta dos parejas de satélites debidas al isotopo ¹⁸³W, de acuerdo con la presencia de dos centros metálicos inequivalentes, mientras que la señal del complejo **3b** presenta solamente una pareja de satélites, lo que sin duda es debido a una degeneración accidental del valor de las constantes de acoplamiento. Los desplazamientos químicos de estos compuestos son aproximadamente 60 ppm más altos que sus correspondientes precursores dicarbonilicos **2a,b**, situación que también se observó en otras parejas de compuestos tales como: [W₂Cp₂(μ-PPh₂)(CO)₂] (δ = 34.7 ppm)²³ / [W₂Cp₂(μ-PPh₂)(O)(CO)] (δ = 102.2 ppm)²⁴ o [Mo₂Cp₂(μ-PPh₂)(μ-CH₂PPh₂)(CO)₂] (δ = 92.1 ppm)²⁵ / [Mo₂Cp₂(μ-PPh₂)(μ-CH₂PPh₂)(O)(CO)] (δ = 201.6 ppm).²⁶

Finalmente, la retención del ligando aminocarbino se pone de manifiesto en los espectros de ¹H RMN, dado que estos presentan señales fuertemente desapantallada [δ_H = 8.81 (**3a**) y 9.97 ppm (**3b**)] similares a las de los compuestos **2a,b**, y por la presencia de una señal fuertemente desapantallada en el espectro ¹³C{¹H} RMN del compuesto **3a** (δ_C = 289.5 ppm).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS

3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en los espectrofotómetros PERKIN-ELMER SPECTRUM 100, del departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona comprendida entre 2200 y 1600 cm^{-1} , donde aparece las absorciones debidas a la tensión C-O de carbonilos metálicos. Para ello, se utilizaron ventanas de fluoruro cálcico con una separación de 0.1 mm. Los espectros en estado sólido fueron registrados en emulsión de Nujol, empleando como soporte dos monocristales de NaCl, y registrándose la zona comprendida entre 4000 y 600 cm^{-1} .

3.1.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros BRUKER AV400, BRUKER AV300 Y BRUKER DPX300 de los servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm de diámetro y la señal de deuterio del disolvente para el mantenimiento y ajuste de la homogeneidad del campo magnético. Los valores del desplazamiento químico (δ) en los espectros de ^1H y ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna; los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o a campos más bajos. Para los registros de ^{31}P se ha tomado

como referencia externa la señal del H_3PO_4 (85 % en agua), siendo el criterio de signos idéntico al empleado en los espectros de ^1H . Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz. Todos los espectros de ^{31}P y ^{13}C se efectuaron con desacoplamiento total del protón, a temperatura ambiente y empleando C_6D_6 como disolvente salvo que se especifique lo contrario, y se expresan como $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ respectivamente.

3.1.3 Difracción de Rayos X.

La determinación estructural en estado sólido mediante difracción de Rayos X en monocristal del compuesto **3a**, fue realizada por la Dra. M^a de los Ángeles Álvarez Fidalgo.

La toma de datos, reducción y corrección de absorción para el cristal del compuesto, se realizó en la Unidad de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, y se utilizó un difractor Oxford Diffraction Xcalibur Nova y radiación CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ cm}^{-1}$).

3.1.4 Análisis elemental.

Los análisis de C, H y N se determinaron con un analizador Elemental Carlo Erba 1108 del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo.

3.2 CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces dotados con válvula de cierre tipo Young o en tubos de RMN con cierre Young, bajo atmósfera de argón, evitando en todo momento el contacto con el aire y la humedad atmosférica. Los disolventes se han purificado previamente de acuerdo con los métodos establecidos en la bibliografía²⁷ y se destilaron bajo atmósfera de argón inmediatamente antes de ser utilizados. El término hexano se refiere a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en un intervalo de temperaturas de 60-65°C.

Las reacciones térmicas se llevaron a cabo en matraces o tubos de RMN con válvula de cierre tipo Young que se mantienen a la temperatura deseada mediante inmersión en un baño de aceite controlando la temperatura por medio de un termostato, excepto en algunos de los seguimientos de isomerización mediante RMN, que fueron calentados en tubos de RMN con cierre Young a la temperatura deseada dentro del propio espectrómetro.

Los disolventes deuterados empleados en los estudios de RMN fueron previamente desoxigenados y almacenados bajo atmósfera inerte en presencia de tamices moleculares para eliminar posibles trazas de agua.

Las separaciones cromatográficas, salvo que se especifique lo contrario, se realizaron con columnas de alúmina de actividad IV. La desactivación de la alúmina se consigue por adición de la cantidad necesaria de agua destilada y desoxigenada sobre la alúmina comercial previamente desoxigenada (Aldrich, actividad I, 150 mesh). Las cromatografías se llevan a cabo en columnas provistas de refrigeración externa por la que se hace circular agua o una corriente de isopropanol, mantenida a la temperatura deseada mediante un criostato.

Los compuestos $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCN}^t\text{Bu})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**1a**) y $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCN}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**1b**), utilizados como compuestos de partida en los experimentos de isomerización, se sintetizaron siguiendo los protocolos descritos en la bibliografía.^{8b}

3.3 MÉTODOS PREPARATIVOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

3.3.1 Isomerización térmica del compuesto 1a.

En un matraz dotado de válvula tipo Young se disuelve el compuesto **1a** (70 mg, 0.084 mmol) en 10 ml de tolueno calentando la mezcla resultante a 100 °C durante aproximadamente 60 h. El punto final de isomerización se comprueba mediante el registro del correspondiente espectro de resonancia magnética nuclear de ³¹P. La disolución resultante contiene los compuestos $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN}(\text{H})^t\text{Bu}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**2a**) y $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN}(\text{H})^t\text{Bu}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{O})(\text{CO})]$ (**3a**) como productos mayoritarios. Tras evaporar los disolventes a vacío, el sólido resultante se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 : hexano 1:4 y se cromatografía sobre alúmina IV a -20 °C. Con una mezcla 1:2 eluye una fracción amarilla-verdosa que contiene el compuesto **2a** (18 mg, 26%). Con una mezcla 1:1 eluye una fracción amarillo pálido que contiene el compuesto **3a** (26 mg, 37%). Los cristales del compuesto **3a** empleados en el estudio difractométrico de Rayos X fueron obtenidos por difusión de una capa de hexano en una disolución concentrada del compuesto en tolueno a -20 °C.

Datos espectroscópicos del compuesto 2a:

IR (CH₂Cl₂): 1838 cm⁻¹

³¹P{¹H} RMN (162.14 MHz, Tol-*d*₈): δ 40.7 (J_{PW} = 312, 288) ppm.

³¹P{¹H} RMN (121.48 MHz): δ 40.8 (J_{PW} = 314, 287) ppm.

¹H RMN (400.54 MHz, Tol- *d*₈): δ 9.17 (s, 1H, NH), 5.25, 5.02 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.47 (s, 9H, ^tBu) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz): δ 9.21 (s, 1H, NH), 5.29, 5.03 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.48 (s, 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (75.47 MHz): δ 322.4 (s, μ-CN), 224.5 (s, CO), 220.0 (d, J_{CP} = 4, CO), 88.9, 87.9 (2 x s, Cp), 57.3 [s, C¹(^tBu)], 49.0 [d, J_{CP} = 26, C¹(Cy)], 44.0 [d, J_{CP} = 24, C¹(Cy)], 36.5 [d, J_{CP} = 2, C^{2,6}(Cy)], 36.1 [s, C^{2,6}(Cy)], 35.4 [d, J_{CP} = 3, C^{2,6}(Cy)], 33.9 [s, C^{2,6}(Cy)], 30.4 [s, C²(^tBu)], 28.9-28.4 [m, C^{3,5}(Cy)], 27.2, 26.8 [2 x s, C⁴(Cy)] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 3a:

IR (CH₂Cl₂): 1837 (mf) cm⁻¹

IR (Hexano): 1842 (mf) cm⁻¹

IR (nujol): ν(CO): 1836 cm⁻¹; ν(W=O): 895 cm⁻¹

³¹P{¹H} RMN (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ 103.8 (s, J_{PW} = 354, 344) ppm.

¹H RMN (300.09 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.81 (s, 1H, NH), 5.55, 5.39 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 1.58 (s, 9H, ^tBu) ppm.

¹³C{¹H} RMN (75.47 MHz, CD₂Cl₂): δ 289.5 (s, μ-CN), 232.7 (s, CO), 100.0, 87.6 (2 x s, Cp), 57.4 [s, C¹(^tBu)], 48.9 [d, J_{CP} = 25, C¹(Cy)], 47.6 [d, J_{CP} = 19, C¹(Cy)], 36.1 [s, C^{2,6}(Cy)], 34.8 [s, 2 x C^{2,6}(Cy)], 34.5 [d, J_{CP} = 5, C^{2,6}(Cy)], 32.2 [s, C²(^tBu)], 29.0 [d, J_{CP} = 14, C^{3,5}(Cy)], 28.5-28.3 [m, C^{3,5}(Cy)], 27.0, 26.7 [2 x s, C⁴(Cy)] ppm.

Análisis elemental:

Calculado para $C_{28}H_{42}NO_2PW_2$: %C 40.84, %H 5.14, %N 1.70

Encontrado: %C 40.88, %H 4.86, %N 1.91

3.3.2 Isomerización térmica del compuesto 1b.

En un matraz dotado de válvula tipo Young se disuelve el compuesto **1b** (69 mg, 0.078 mmol) en 10 ml de tolueno, calentando la mezcla resultante a 100 °C durante aproximadamente 5 h. El punto final de la isomerización se comprueba mediante el registro del correspondiente espectro de resonancia magnética nuclear de ^{31}P . La disolución resultante contiene los compuestos $[W_2Cp_2\{\mu-CN(H)(4-C_6H_4OMe)\}(\mu-PCy_2)(CO)_2]$ (**2b**) y $[W_2Cp_2\{\mu-CN(H)(4-C_6H_4OMe)\}(\mu-PCy_2)(O)(CO)]$ (**3b**) como productos mayoritarios. Tras evaporar el disolvente a vacío, el sólido resultante se disuelve en una mezcla CH_2Cl_2 : hexano 1:4 y se cromatografía sobre alumina IV a -20 °C. Con una mezcla 1:1 eluye una fracción verde que contiene el compuesto **2b** (12 mg, 18%). Con CH_2Cl_2 eluye una fracción naranja que contiene el compuesto **3b**. (29 mg, 43%)

Cuando la isomerización se llevó a cabo a mayor escala se obtuvo también el compuesto $[W_2Cp_2\{\mu-CN(H)(4-C_6H_4OMe)\}(\mu-PCy_2)(X)\{CN(4-C_6H_4OMe)\}]$ (X = CO, O) (**4b**) en cantidades variables, que pudo ser aislado durante la cromatografía, eluyendo con una mezcla 1:9 THF: CH_2Cl_2 como una fracción amarilla.

Datos espectroscópicos del compuesto 2b:

IR (CH_2Cl_2): 1860 (d, h), 1844 (mf), 1840 (mf) cm^{-1}

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.48 MHz): δ 46.3 (s, $J_{PW} = 304, 295$) ppm.

^1H RMN (300.09 MHz): δ 10.11 (s, 1H, NH), 7.36, 6.81 (2 x d, 2 x $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, Ar), 5.11, 5.06 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 3.37 (s, 3H, OMe), 2.70 - 2.20 (m, 22H, Cy) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz): δ 334.2 (s, $\mu\text{-CN}$), 226.0, 222.2 (2 x d, 2 x $J_{\text{CP}} = 4$, CO), 157.9 [s, $\text{C}^4(\text{Ph})$], 141.0 [s, $\text{C}^1(\text{Ph})$], 126.3 [s, $\text{C}^2(\text{Ph})$], 114.2 [s, $\text{C}^3(\text{Ph})$], 87.9, 87.8 (2 x s, Cp), 55.1 (s, OMe), 47.7, 45.8 [2 x d, 2 x $J_{\text{CP}} = 25$, $\text{C}^1(\text{Cy})$], 36.6, 36.2, 35.3, 34.4 [4 x s, $\text{C}^{2,6}(\text{Cy})$], 29-25 [m, $\text{C}^{3,5}$ y $\text{C}^4(\text{Cy})$] ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 3b:

IR (CH_2Cl_2): 1838 (mf) cm^{-1}

IR (hexano): 1830 (mf) cm^{-1}

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.49 MHz): δ 109.0 (s, $J_{\text{PW}} = 346$) ppm.

^1H RMN (300.13 MHz): δ 9.97 (s, 1H, NH), 7.50, 6.84 (2 x d, 2 x $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, Ar), 5.56, 5.19 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 3.37 (s, 3H, OMe), 2.00 - 1.20 [m, 22H, (Cy)]ppm.

Datos espectroscópicos del compuesto 4b:

IR (CH_2Cl_2): 1848 (mf) cm^{-1}

IR (hexano): 1862 (mf) cm^{-1}

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.14 MHz): δ 139.0 (s, $J_{\text{PW}} = 308, 304$) ppm.

^1H RMN (400.54 MHz): δ 10.09 (s, 1H, NH), 7.36, 6.84 (2 x d, 2 x $J_{\text{HH}} = 8$, 2H, Ar), 5.27, 4.78 (2 x s, 2 x 5H, Cp), 3.43, 3.24 (2 x s, 2 x 3H, OMe), 2.00 - 1.00 (m, 22H, Cy) ppm.

3.3.3 Estudio de la isomerización del compuesto **1b** a distintas temperaturas.

Para cada uno de los experimentos se disolvieron 10 mg del compuesto **1b** en 0.6 mL de tolueno deuterado, y la disolución se trasvasó a un tubo de RMN con cierre Young. Dichas disoluciones se calentaron a la temperatura deseada (333, 353, 363 y 373 K) dentro del propio espectrómetro de RMN, registrando el espectro de ^1H a intervalos de tiempo predeterminados (10 minutos para las temperaturas de 363 y 373 K, o 15 minutos para las temperaturas de 333 y 353 K). Posteriormente, los datos se procesaron con el programa Mnova,²⁸ con el que se calcularon las variaciones en la integral de la señal correspondiente al CH del ligando formimidoilo inicial del compuesto **1b** (δ_{H} 3.03 ppm). A partir de las curvas Integral vs. Tiempo de reacción se obtuvieron las correspondientes constantes de velocidad para cada temperatura. A continuación se utilizó la ecuación de Eyring para obtener los valores E_a (Energía de activación), ΔH^\ddagger (entalpía de activación) y ΔS^\ddagger (entropía de activación).

4. CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio experimental sobre la isomerización de los complejos formimidoilo $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCNR})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ [$\text{R} = \text{tBu}$ (**1a**) ó 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ (**1b**)] a los correspondientes isómeros aminocarbino $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN(H)R}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$, incluyendo un análisis cinético detallado para el complejo **1b**. El análisis de los resultados obtenidos ha conducido a las siguientes conclusiones:

- 1) Aunque los complejos **1a,b** con coordinación simétrica (dadora de 5-electrones) del grupo formimidoilo no isomerizan espontáneamente a temperatura ambiente a los correspondientes derivados aminocarbino, dicha isomerización sí ocurre a temperaturas más elevadas ($T = 100\text{ }^\circ\text{C}$).
- 2) Ambas isomerizaciones siguen cinéticas de primer orden ($v = k[\mathbf{1a}]$) siendo la constante de velocidad para el compuesto **1a** dos órdenes de magnitud inferior a la de **1b** a $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($k_{1a} = 8.83 \cdot 10^{-6}$, $k_{1b} = 1.82 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$).
- 3) Las cinéticas de primer orden observadas son compatibles con la participación de un mecanismo intramolecular de isomerización. Además, el valor de la entropía de activación para la isomerización de **1b**, pequeño y negativo, podría sugerir la presencia de una etapa limitante que involucra un proceso concertado de migración del protón.
- 4) Los complejos aminocarbino $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN(H)tBu}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**2a**) y $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN(H)(p-C}_6\text{H}_4\text{OMe)}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$ (**2b**) son muy propensos a la oxidación, generando los correspondientes oxo derivados $[\text{W}_2\text{Cp}_2\{\mu\text{-CN(H)R}\}(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$.

$\text{PCy}_2(\text{O})(\text{CO})$] [$\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ (**3a**) o $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ (**3b**)] rápidamente por reacción con trazas de oxígeno presentes en el medio de reacción.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. a) Johnson, B.F.G.; Lewis, J.; Kilty, P.A. *J. Chem. Soc.* **1968**, 2859. b) Burgess, K. *Polyhedron* **1984**, *3*, 1175. c) Deeming, A.J. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 1. d) Smith, A.K. *Organometallic Chemistry*, 2^a ed.; Abel, E.W., Stone, F.G.A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K., **1995**; Vol. 7, Chapter 13. e) Raithby, P.R.; Johnson, A.L. *Organometallic Chemistry*, 3^a ed.; Mingos, D.M.P., Crabtree, R.H., Eds.; Elsevier: Oxford, U.K., **2007**; Vol. 6 (Bruce, M., Ed.), Capítulos 18 y 19.
2. a) Bennett, M.J.; Graham, W.A.G.; Hoyano, J.K.; Hutcheon, W.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6232. b) D'Alfonso, G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 209.
3. a) Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1505. b) García-Alonso, F.J.; García-Sanz, M.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 167. c) Liu, X.Y.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 4500. d) García, M.E.; Melón, S.; Ruiz, M.A.; Marchiò, L.; Tiripicchio, A. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 559. e) Alvarez, M.P.; Alvarez, M.A.; Carreño, R.; Ruiz, M.A.; Bois, C. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1736.
4. Suzuki, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1009 y referencias allí citadas.
5. Süss-Fink, G.; Therrien, B. *Organometallics* **2007**, *26*, 76 y referencias allí citadas.
6. a) García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Riera, V.; Ruiz, M.A.; Belletti, D.; Graiff C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1983. b) García, M.E.; Melón, S.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Dalton Trans.* **2009**, 8171. c) Alvarez, M.A.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2010**, *29*, 512.

7. Reactividad de $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$: a) Alvarez, C.M.; Alvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 7. b) Alvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2006**, *25*, 5374. c) Alvarez, C.M.; Alvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 321. d) Alvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A. *Organometallics* **2007**, *26*, 1461. e) Alvarez, M.A.; García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2007**, *26*, 5454. f) García, M.E.; Ramos, A.; Ruiz, M.A.; Lanfranchi, M.; Marchiò, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 6197.
8. Reactividad de $[\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_2]$: a) Alvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8294. b) Alvarez, M.A.; García, M.E.; Garcia-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Vega, M.F. *Organometallics* **2013**, *32*, 4543. c) Alvarez, M.A.; García, M.E.; Ruiz, M.A.; Toyos, A.; Vega, M.F. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7068.
9. Adams, R.D.; Golembesky, N.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2579.
10. Prest, D.W.; Mays, M.J.; Raithby, P.R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2021.
11. García-Alonso, F.J.; García-Sanz, M.; Riera, V.; Anillo-Abril, A.; Tiripicchio, A.; Ugozzoli, F. *Organometallics* **1992**, *11*, 801.
12. Cabon, N.; Pétilon, F.Y.; Schollhammer, P.; Talarmin, J.; Muir, K.W. *Dalton Trans.* **2004**, 2708.
13. Alt, H.G.; Frister, T. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, C7.
14. Fujita, K.; Nakaguma, H.; Hanasaka, F.; Yamaguchi, R. *Organometallics* **2002**, *21*, 3749.
15. Winzor, D.J.; Jackson, C.M. *J. Mol. Recognit.* **2006**, *19*, 389.

16. Singh, V.K.; Bustelo, E.; de los Rios, I.; Macias-Arce, I.; Puerta, M.C.; Valerga, P.; Ortuño, M.A.; Ujaque, G.; Lledos, A. *Organometallics* **2011**, *30*, 4014.
17. Braterman, P.S. "Metal Carbonyl Spectra" *Academic Press*, London, **1975**.
18. Chung, M.L.; Lee, F.-Y.; Lin, L.-C.; Su, C.-J.; Chen, M.-Y.; Wen, Y.-S.; Gau, H.-M.; Lu, K.-L. *J. Clust. Sci.*, **1998**, *9*, 1998.
19. Cimadevilla, F.; García, M.E.; García-Vivó, D.; Ruiz, M.A.; Graiff, C.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **2013**, *32*, 4624.
20. Alvarez, M.A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo **1995**.
21. Nieger, M.; Kaifer, E.; Malisch, W. *CCDC* **2006**, 612512.
22. Hung, J.-T.; Kumaresan, S.; Lin, L.-C.; Wen, Y.-S.; Lin, L.-K. *Organometallics* **1996**, *15*, 5605.
23. García, M.E.; Riera, V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A.; Saez, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5515.
24. García, M.E.; Riera, V.; Rueda, M.T.; Ruiz, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1960.
25. Riera, V.; Ruiz, M.A.; Villafañe, F.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C23.
26. Riera, V.; Ruiz, M.A.; Villafañe, F.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Organometallics* **1993**, *12*, 124.
27. Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L. "Purification of Laboratory Chemicals". 5^a Ed., Elsevier, Oxford, **2003**.
28. MestReNova, version 7.0, © **2011** Mestrelab Research S.L.